

07.04.00

## 日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 26 MAY 2000

WIPO

FOT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1999年 4月 8日

EKU

出 願 番 号  
Application Number:

平成11年特許願第100814号

出 願 人  
Applicant(s):

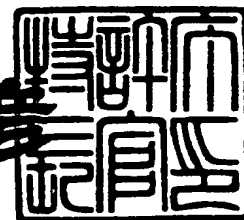
日本ゼオン株式会社

PRIORITY  
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 5月12日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3034936

【書類名】 特許願

【整理番号】 PZ990031

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07C 11/18

【発明者】

    【住所又は居所】 岡山県倉敷市児島塩生字新浜 2 7 6 7-1 日本ゼオン  
株式会社 水島支社 内

    【氏名】 浮田 啓三

【特許出願人】

    【識別番号】 000229117

    【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社

    【代表者】 中野 克彦

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 033684

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

    【物件名】 図面 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 共役ジエンを含有する炭化水素混合物の分離精製装置の詰まりを防止する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 分子中に NO ラジカルをもつ化合物及び NO ラジカルを形成可能な前駆体化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物 (a)、

リン含有化合物 (b) 及び

複素環式アルデヒド、芳香族アルデヒド及びこれらの縮合体からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物 (c) を、

共役ジエンを含有する炭化水素混合物の分離精製装置に添加し、該装置の詰まりを防止する方法。

【請求項 2】 該分離精製装置が、共役ジエンを含有する炭化水素混合物から、

炭素数 2 個の炭化水素化合物、炭素数 3 個の炭化水素化合物、炭素数 4 個の炭化水素化合物、炭素数 5 個の炭化水素化合物又は炭素数 9 個の炭化水素化合物を分離する装置である請求項 1 記載の詰まり防止方法。

【請求項 3】 分子中に NO ラジカルをもつ化合物及び NO ラジカルを形成可能な前駆体化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物 (a)、リン含有化合物 (b) 及び複素環式アルデヒド、芳香族アルデヒド及びこれらの縮合体からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物 (c) を含有する、共役ジエンを含有する炭化水素混合物のゲル化防止剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、共役ジエン類を含有する炭化水素混合物の分離精製装置の詰まり防止方法及びゲル化防止剤に関するものであり、詳細には、熱分解炉からの分解ガスや製油所ガスからメタン、水素、窒素などを取り除いた後の C2 以上の炭化水素化合物を含有する炭化水素混合物から、エチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン、イソプレンなどの不飽和炭化水素を分離精製する際に、分離精製装置内

部において生じる、共役ジエン類などのゲル化を防止して、蒸留塔、再沸器、配管などの詰まりを防ぎ、熱効率の低下などを生じにくくするためのゲル化防止剤及び該分離精製装置の詰まり防止方法に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

ブタジエンやイソプレンなどの共役ジエンは、蒸留、抽出蒸留、抽出、水素処理、水素化精製、熱処理などの工程や、貯蔵、搬送、加工などの際に、単独重合あるいは他の共重合可能な不飽和化合物と共重合を起こしやすい。

共役ジエンは、C4炭化水素留分、C5炭化水素留分、熱分解炉より排出される分解ガスや製油所ガスからメタン、水素、窒素などを取り除いた後のC2以上の炭化水素化合物を含有する炭化水素混合物、エチレンを低温分留法などの方法で分離精製した後のC3以上の炭化水素化合物を含有する炭化水素混合物、C4炭化水素留分及びC5炭化水素留分を取り除いた後のC6以上の炭化水素化合物を含有する炭化水素混合物などに含まれている。これら炭化水素留分や炭化水素混合物を分離精製する装置では、塔槽類、配管、熱交換器などに、共役ジエンが重合又は共重合したと考えられるポリマーが付着し、詰まりを生じるため、定期あるいは不定期に装置を停止し、内部を清掃して、詰まり物を取り除かなければならない。

## 【0003】

そのため、共役ジエンを含有する炭化水素混合物の分離精製装置内での共役ジエンの重合を防止し、詰まりを生じ難くする方法が要望されている。共役ジエンの重合を防止する方法として、ジ低級アルキルヒドロキシルアミンの存在下にC5炭化水素を蒸留する方法（特開昭50-112304号公報）、フルフラール及びフルフラール縮合体を抽出溶媒中に存在させて抽出蒸留する方法（特開昭56-81526号公報又は特公昭43-20281号公報）、抽出溶媒に重合防止剤あるいは重合連鎖移動剤を添加して共役ジエン炭化水素を抽出蒸留する方法（特公昭47-41323号公報又は特公昭45-19682号公報）、有機リン酸エステル化合物を添加して共役ジエン炭化水素の重合を防止する方法（特公昭49-6886号公報又は特公昭49-7126号公報）などが提案されてい

る。

【0004】

しかし、これらの重合防止方法あるいは重合防止剤では、該重合防止剤を、重合防止のために十分な量を添加しているにもかかわらず、分離精製装置内、特に炭化水素混合物が高温にさらされる蒸発缶、蒸留塔内など、における詰まりを解消するにいたっていなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、高温下でのゲルの生成を抑え、装置内の汚れ、配管詰まりや、熱効率の低下などを、少量で、長期間にわたって生じにくくするための分離精製装置の詰まり防止方法及びゲル化防止剤を提供することにある。

本発明者らは、上記目的を達成するために、鋭意検討を重ねた結果、共役ジエンの重合反応を防止するだけではなく、ゲル化を防止しなければ、配管などにおける詰まりを解消することができないことに思い至った。そして、分子中にNOラジカルをもつ化合物又はNOラジカルを形成可能な前駆体化合物と、リン含有化合物と、フルフラール又はその縮合物とを、共役ジエンを含有する炭化水素混合物の分離精製装置に供給することによって、上記目的を達成できることを見だし、この知見に基づいて、本発明を完成するに至った。

【0006】

【課題を解決するための手段】

かくして、本発明によれば、分子中にNOラジカルをもつ化合物及びNOラジカルを形成可能な前駆体化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(a)、リン含有化合物(b)及び複素環式アルデヒド、芳香族アルデヒド及びこれらの縮合体からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(c)を含有する、共役ジエンを含有する炭化水素混合物のゲル化防止剤が提供される。

又、本発明によれば、分子中にNOラジカルをもつ化合物及びNOラジカルを形成可能な前駆体化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(a)、リン含有化合物(b)及び複素環式アルデヒド、芳香族アルデヒド及びこれらの縮合体からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(c)を、共役ジエン

を含有する炭化水素混合物の分離精製装置に添加し、該装置の詰まりを防止する方法が提供される。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明のゲル化防止剤は、分子中にNOラジカルをもつ化合物及びNOラジカルを形成可能な前駆体化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(a)、リン含有化合物(b)及び複素環式アルデヒド、芳香族アルデヒド及びこれらの縮合体からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(c)を含有する。

【0008】

分子中にNOラジカルをもつ化合物及びNOラジカルを形成可能な前駆体化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(a)として、

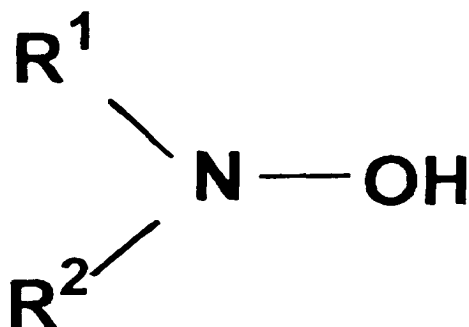
4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、3-カルバモイル-2, 2, 5, 5-テトラメチル-ピロリジン-1-オキシル、N-(1-オキシル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)-ε-カプロラクタム、3-オキシル-2, 2, 4, 4-テトラメチル-7-オキサ-3, 20-ジアザスピロ[5. 1. 11. 2]ヘンエイコサン-21-オン、4-アザ-3, 3-ジメチル-4-オキシル-1-オキサスピロ[4. 5]デカン、2, 4, 4-トリメチル-2-フェニルオキサゾリジン-3-オキシルのごとき特公昭60-237065号公報に開示されているような立体障害性ニトロキシル化合物；

【0009】

1, 4-ジヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ベンゾイルオキシ-1-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、ジ(1-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)セバケート、N-(1-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)-ε-カプロラクタムのごとき特公昭60-237065号公報に開示されているような立体障害性ヒドロキシルアミン化合物；

【0010】

【化1】



【0011】

(化1中の $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立に、炭素原子数1~10、好ましくは1~6の直鎖状、分岐状又は環状アルキル基である。アルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。)

【0012】

ジエチルヒドロキシルアミン、ジメチルヒドロキシルアミン、メチルエチルヒドロキシルアミン、ジプロピルヒドロキシルアミン、ジブチルヒドロキシルアミン、ジペンチルヒドロキシルアミンのごとき化1で代表されるジ低級アルキルヒドロキシルアミン；

【0013】

亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウムのごとき亜硝酸塩；

【0014】

ジ-*t*-ブチルニトロオキシド、ピペリジニル-1-オキシ化合物（例えば、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノ-1-オキシ、4-オキソ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノ-1-オキシ、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノ-1-オキシなど）、ピロリジン-1-オキシ化合物、ピロリン-1-オキシ化合物、特公平4-26639号公報に開示されてい

るような安定な遊離ラジカル（通常の分光学的方法による静的な系において検定され得るだけ永く存在する遊離のラジカル：半減期が通常1年以上）をもつ窒素酸化物；ニトロソ、ニトロソ、チオケトン、ベンゾキノ、ヒドロキシルアミンのごときその場で安定な遊離ラジカルを形成する前駆体化合物；ニトロソフェニルヒドロキシルアミン及びそのアンモニウム塩；

【0015】

N, N-ジアルキルヒドロキシルアミンのシュウ酸塩〔ビス（ジエチルヒドロキシルアミン）オキサレート〕；ジエチルヒドロキシルアンモニウムクエン酸塩、ビス（ジエチルヒドロキシルアンモニウム）酒石酸塩、ビス（ジエチルヒドロキシルアンモニウム）アジピン酸塩、ビス-ジブチル-ヒドロキシルアミンセバシン酸塩のごとき特公昭41-17458号公報に記載されているオキシ酸またはポリカルボン酸のN, N-ジ-低級アルキルヒドロキシルアミン塩、米国特許第3, 371, 124号公報や特公昭41-17458号公報に開示されているようなジ低級アルキルヒドロキシルアミンと有機酸との反応物；

【0016】

特開平4-233905号公報に開示されているようなN-ヒドロカルビルオキシ置換したヒンダートアミン化合物；特開平4-233906号公報に開示されているようなフェノチアジンなどの複素環式化合物、及び第1、第2もしくは第3ヒドロキシルアミン化合物；特開平4-233907号公報に開示されているようなN-オキシカルバモイル置換したヒンダートアミン化合物；特開平4-288302号公報に開示されているようなN-（1-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル）カプロラクタム、ビス（1-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル）セバケート、1-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イルベンゾエート、1-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イルアクリレートなどのN-OH化合物などが挙げられる。前記に例示した化合物（a）は、一部重複している場合がある。

【0017】

これら化合物（a）のうち、立体障害性ニトロキシル化合物、立体障害性ヒド



ロキシルアミン化合物及びジ低級アルキルヒドロキシルアミンが好適である。

【0018】

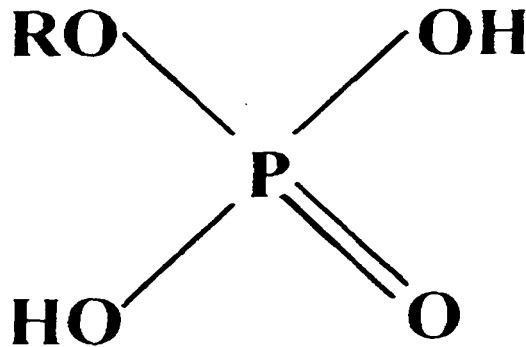
これらの化合物(a)の多くは、各種モノマーの早期重合防止剤などとして公知のものであるが、本発明者らの検討結果によれば、これら化合物(a)を用いただけでは、詰まり防止又はゲル化防止を十分に成し得ないことがわかっている。

【0019】

リン含有化合物(b)としては、リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、ジホスホン酸、次リン酸、二リン酸、トリポリリン酸、及びメタリン酸から選ばれるリン酸化合物；化2で表されるリン酸二水素アルキルエステル、化3で表されるリン酸水素ジアルキルエステル、化4で表されるリン酸トリアルキルエステル、

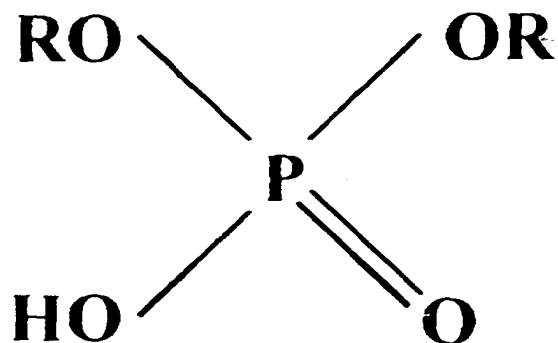
【0020】

【化2】



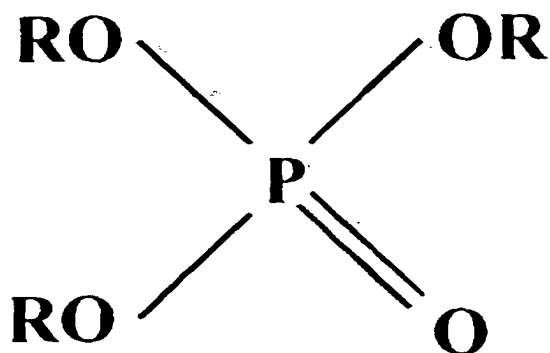
【0021】

【化 3】



【0022】

【化 4】

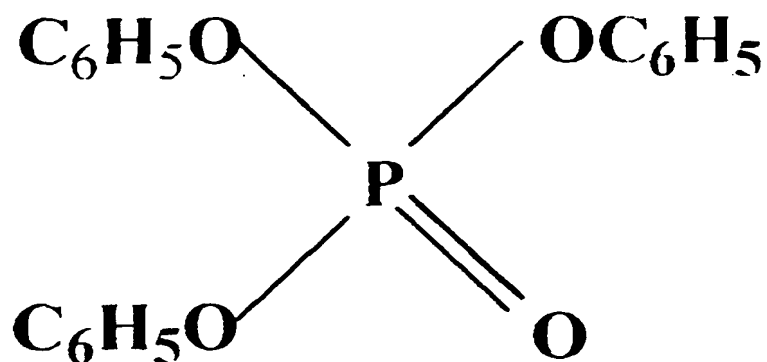


【0023】

(化 2～4 中の R は、アルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基などの炭化水素基、アルキルフェニル基、ポリエチレンオキシド基、アルキルフェニルポリエチレンオキシド基などの疎水性基が含まれる。)、化 5 で表されるトリフェニルホスフェート、化 6 で表されるトリス（ノニルフェニル）ホスファイト、ホスホン酸ジメチル、ホスホン酸ジエチル、ホスホン酸トリイソプロピル、ホスホン酸トリフェニル、メタリン酸エステル、化 7、化 8、化 9 や化 10 で表されるリン酸エステル系界面活性剤や、化 11 で表される化合物の混合物などのリン酸化合物のエステル化物；

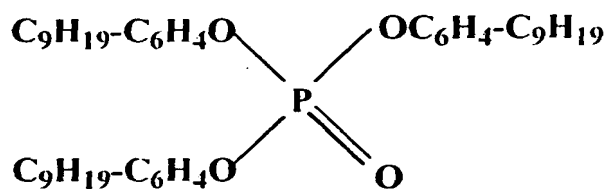
【0024】

【化5】



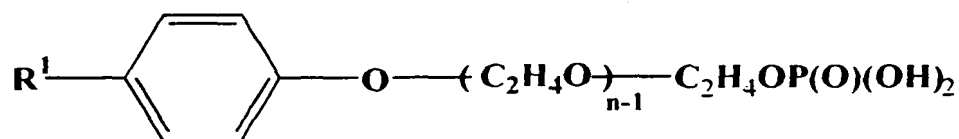
【0025】

【化6】



【0026】

【化7】

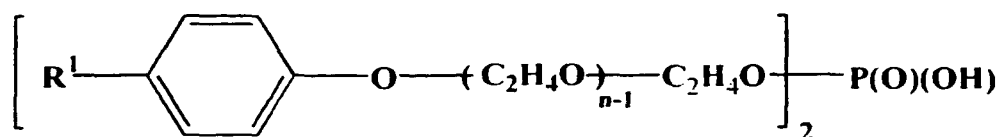


【0027】

(化7中、 $\text{R}^1$ は、炭素原子数が、通常7~18個、多くの場合8~9個のアルキル基、 $n$ は平均付加モル数であり、通常1~18、多くの場合2~8である。)

【0028】

【化8】

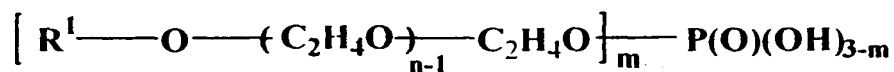


【0029】

(化8中、 $\text{R}^1$ は、炭素原子数が、通常7~18個、多くの場合8~9個のアルキル基、 $n$ は平均付加モル数であり、通常1~18、多くの場合2~8である。)

【0030】

【化9】

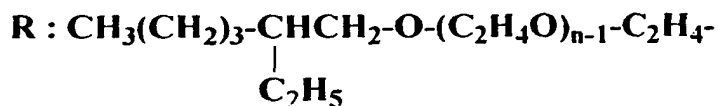
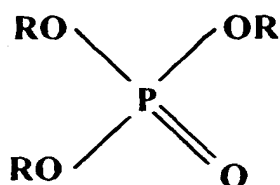


【0031】

(化9中、 $\text{R}^1$ は、炭素原子数が、通常7~18個、多くの場合8~9個のアルキル基、 $n$ は平均付加モル数であり、通常1~18、多くの場合2~6、 $m$ は、1~3の整数である。)

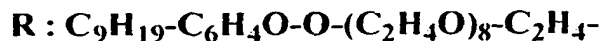
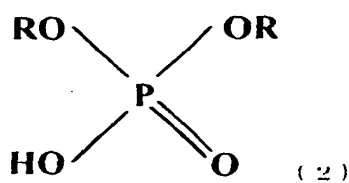
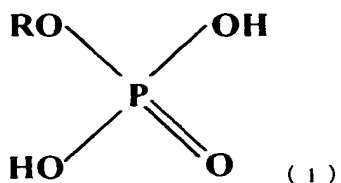
【0032】

【化 10】



【0033】

【化 11】



【0034】

リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸二水素アンモニウムなどのリン酸第一塩；リン酸水素ナトリウム、リン酸水素カリウム、リン酸水素アンモニウムなどのリン酸第二塩；リン酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸アンモニウムなどのリン酸第三塩；ヘキサメタリン酸ナトリウム、ペンタメタリン酸などのポリメタリン酸塩；トリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、ピロリン酸ナトリウム、トリポリリン酸カリウム；

【0035】

ピロリン酸カリウム 2-エチルヘキシルエステル、ピロリン酸ナトリウム 2-エチルヘキシルエステルのごときジアルキルリン酸塩；モノアルキルリン酸第二塩；トリフェニルホスフィンなどのホスフィン化合物；等を挙げることができる

【0036】

これらリン含有化合物（b）のうち、リン酸エステル系界面活性剤（通常、防錆剤として使用されているもの）、リン酸化合物及びそのアルカリ金属塩が好ましく、特にリン酸二水素アルカリ金属塩が特に好ましい。

【0037】

複素環式アルデヒド、芳香族アルデヒド及びこれらの縮合体からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物（c）としては、フルフラール、5-メチルフルフラール、5-（ヒドロキシメチル）フルフラール；チオフェンカルバルデヒド；ニコチンアルデヒド、ピリドキサルなどの複素環式アルデヒド；ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、クミンアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、ジンナムアルデヒド、フタルアルデヒド、イソフタルアルデヒド、テレフタルアルデヒドなどの芳香族アルデヒド等 及びこれらアルデヒドの縮合体が挙げられる。これらの内フルフラール及びその縮合体が特に好適である。

【0038】

化合物（a）と化合物（b）の割合は、重量比で、通常、1：10～100：1、好ましくは1：5～80：1、より好ましくは1：2～70：1である。

化合物（a）と化合物（b）との合計量は、共役ジエン類を含有する単量体混合物の重量を基準にして、通常、0.1～2000ppmとなる範囲から選ばれる。

【0039】

化合物（c）の量は、共役ジエン類を含有する単量体混合物の重量を基準にして、通常、0.001～10%となる範囲から選ばれる。化合物（c）は、分離精製装置内の最高温度によって、その好適な量が相違する。例えば、約150℃の場合には、0.5～5%が好ましく、約125℃の場合には、0.01～0.1%が好ましい。

【0040】

本発明のゲル化防止剤の使用方法は、特に限定されず、共役ジエン、あるいは共役ジエンを含有する炭化水素混合物と該ゲル化防止剤とが接触するようにすれ

ばよい。

【0041】

本発明のゲル化防止剤は、エチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン、イソブレンなどの炭素数2～9個の炭化水素化合物を含有する炭化水素混合物から、炭素数2個の炭化水素化合物（エチレンなど）を分離する装置、炭素数3個の炭化水素化合物（プロピレンなど）を分離する装置、炭素数4個の炭化水素化合物（ブタジエン、ブテンなど）を分離する装置、炭素数5個の炭化水素化合物（イソブレンなど）を分離する装置、炭素数9個の炭化水素化合物を分離する装置において、好適に使用できる。

【0042】

本発明のゲル化防止剤には、本発明の目的を損なわない範囲で、重合禁止剤、連鎖移動剤、酸素捕捉剤などを含んでいてもよい。

【0043】

本発明の詰まり防止方法は、化合物（a）、化合物（b）及び化合物（c）を、共役ジエンを含有する炭化水素混合物の分離精製装置に添加することを含む。化合物（a）、化合物（b）及び化合物（c）の添加方法は、化合物（a）、化合物（b）及び化合物（c）を混合した後に、添加してもよいし、各化合物を別々に添加してもよい。

【0044】

共役ジエンを含有する炭化水素混合物の分離精製装置としては、共役ジエンを含有する炭化水素混合物から、炭素数2個の炭化水素化合物を分離する装置、炭素数3個の炭化水素化合物を分離する装置、炭素数4個の炭化水素化合物を分離する装置、炭素数5個の炭化水素化合物を分離する装置、炭素数9個の炭化水素化合物を分離する装置などが挙げられる。

【0045】

分離装置には、蒸留塔、抽出蒸留塔、放散塔などの塔；凝縮器、再沸器、予熱器などの熱交換器；配管、弁、などが備わっている。

化合物（a）、（b）及び（c）を抽出蒸留塔あるいは蒸留塔に供給する位置は、特に限定されないが、原料供給段より上段の位置、抽出蒸留塔の抽出溶媒供

給段の上段側部、抽出蒸留塔又は蒸留塔頂部の凝縮器の入口あるいは出口、原料の予熱器、再沸器の入口あるいは出口などが挙げられる。又、各化合物は同じ位置から供給しても良いし、異なる位置からそれぞれを供給してもよい。

## 【0046】

本発明が適用できる、共役ジエン又は共役ジエンを含有する炭化水素混合物としては、ナフサをクラッキングして得られるエチレン、プロピレンなどのC<sub>2</sub>及びC<sub>3</sub>炭化水素を多く含有する石油留分、C<sub>2</sub>及びC<sub>3</sub>炭化水素を分離した後に残るC<sub>4</sub>石油留分またはC<sub>5</sub>石油留分、C<sub>2</sub>～C<sub>5</sub>炭化水素を分離した後に残るC<sub>6</sub>～C<sub>9</sub>石油留分などを挙げることができる。ここで、共役ジエンとしては、イソブレン、ブタジエンなどを挙げるができる。

## 【0047】

本発明のゲル化防止剤及び詰まり防止方法を具体的に適用する一例を図1、図2及び図3を参照しながら説明する。なお、図1、2及び3は、C<sub>2</sub>～C<sub>9</sub>留分の分離精製装置の大まかな流れを表したもので、蒸留塔、抽出蒸留塔、放散塔などの塔；凝縮器、再沸器、予熱器などの熱交換器；配管、弁；その他細かな装置の表記が省略されている。

## 【0048】

(C<sub>2</sub>分離)

エチレン、プロピレン、イソブレン及びブタジエンを含有する炭化水素混合物を管201を經由してC<sub>2</sub>分離塔の中間段に供給し、化合物(a)、化合物(b)及び化合物(c)からなるゲル化防止剤を、管202から連続的にC<sub>2</sub>分離塔に供給する。このC<sub>2</sub>分離塔頂部には凝縮器が設けられ、一部は還流され、残部は管207を経てC<sub>2</sub>留分が取り出される。このC<sub>2</sub>留分をさらに精製することによって精製エチレンを得ることができる。

## 【0049】

(C<sub>3</sub>分離)

底部208から取り出された留分はC<sub>3</sub>分離塔の中間段へ供給される。C<sub>3</sub>分離塔にも化合物(a)、化合物(b)及び化合物(c)からなるゲル化防止剤を、管302から連続的にC<sub>3</sub>分離塔に供給できる。C<sub>3</sub>分離塔頂部からはC<sub>3</sub>留



分が取り出される。C3留分をさらに精製することによって精製プロピレンを得ることができる。

【0050】

(C4分離)

C3分離塔底部から取り出された留分はC4分離塔（デブタナイザー）の中間段に供給され、本発明のゲル化防止剤を管402から連続的にC4分離塔に供給できる。C4分離塔頂部からはC4留分が取り出される。C4留分は、図1に示されるようなC4留分の分離精製装置に供給される。

C4留分をガス化し第一抽出蒸留塔101の中間段に供給し、管102の途中から、実施例1の処方ゲル化防止剤を連続的に供給しジメチルホルムアミドと混合し、該ゲル化防止剤を含有するジメチルホルムアミドを管102から供給し、底部において再沸器105で加熱して第一段目の抽出蒸留を行う。塔頂から取り出したガスは凝縮器103により凝縮され、一部の液は還流し塔頂へ戻す。残部はブタン、ブチレンなどを多く含む留分で管104から取り出される。第一抽出蒸留塔内の圧力は、通常、1～10気圧であり、塔底温度は、通常、100～160℃である。塔底からは高級アセチレンおよびアレン系炭化水素を含むブタジエンの抽出液が取り出され、この抽出液を管106を経て放散塔107の頂部へ供給する。放散塔下部において再沸器109で加熱し蒸発させて蒸留を行う。放散塔107の圧力は、通常1～2気圧であり、塔底温度はその圧力における沸点である。

放散塔107の頂部からブタジエン、高級アセチレンおよびアレン系炭化水素が取り出され、冷却器108にて液化し、その一部を放散塔107の頂部へ還流し、その残部を管120を経て水洗塔132へ送る。

底部からは抽出溶媒が取り出され、ポンプ110で冷却器111を経て管102を通過して第一抽出塔101へ循環させる。

【0051】

冷却器108を出たガスを圧縮器112および管113を経て第二抽出蒸留塔114の中間段へ供給する。前記ゲル化防止剤を含有するジメチルホルムアミドを管130から供給し、さらに凝縮器115入口の前に設けた管160からジエ

チルヒドロキシルアミンを供給する。底部において再沸器 117 で加熱して第二段目の抽出蒸留を行う。

【0052】

第二抽出蒸留塔底部から取り出した液は回収塔 119 の中間段に送る。回収塔頂部から取り出された留出物は、管 121 を経て圧縮機 112 に送る。

【0053】

回収塔底部から取り出された缶出物をポンプ 123、管 124 を経て、放散塔 125 の頂部へ供給し、放散塔 125 の底部からは抽出溶媒を回収し、放散塔 125 の頂部から取り出された留出物は凝縮器 126 で液化し、その一部は放散塔 125 に還流し、残部は管 131 を経て水洗塔 132 の中間段に供給する。

【0054】

水洗塔 132 の頂部には管 133 から水を供給し、抽出溶媒を精製し、管 102 及び管 130 の抽出溶媒中の水量が 250 ppm になるように脱水調整する。脱水調整した抽出溶媒は管 138 を経て管 129 及び管 137 から流れてきた抽出溶媒と合流し、管 102 及び管 130 を経て循環使用される。

【0055】

第二抽出蒸留塔頂部から取り出したガスは凝縮器 115 により凝縮され、一部の液は還流し頂部へ戻す。残部は管 116 から取り出し、第一蒸留塔（図示せず。）の頂部へ供給する。第一蒸留塔頂部から排出された留出物は凝縮器で凝縮し一部を還流し、残部はボイラーの燃料としてあるいはフレアスタックで焼却する。

【0056】

第一蒸留塔底部から排出された缶出物は、第二蒸留塔（図示せず。）の中間段へ供給する。第二蒸留塔の頂部から排出される留出物は凝縮器で凝縮され、一部は還流し、残部は高純度のブタジエンとしてポリブタジエンなどの原料となる。

【0057】

（C5分離）

C4分離塔底部から取り出された留分はC5分離塔の中間段へ供給される。本発明のゲル化防止剤を、管 502 から連続的にC5分離塔に供給できる。C5分

離塔頂部からはC 5 留分が取り出される。C 5 留分は、図 2 に示されるようなC 5 留分の分離精製装置に供給される。

## 【0058】

図 2 に示すように、C 5 留分をシクロペンタンの二量化反応器に供給し、二量化反応器から抜き出した留分を前蒸留塔に供給して 1, 3-ペンタジエン、ジシクロペンタジエンなどを除き、次いで管 1 を経て第一抽出蒸留塔 A の中間段に供給し、管 2 の途中から、実施例 1 の処方 of ギル化防止剤を連続的に供給しジメチルホルムアミドと混合する。前記ギル化防止剤を含有するジメチルホルムアルデヒドを管 2 を経て第一抽出蒸留塔 A に供給する。この第一抽出蒸留塔頂部には凝縮器 5 が設けられ、一部は管 6 を経て還流され、残部は管 7 を経てペンタンやペンテンなどの留分が取り出される。底部 8 から取り出された留分は第一放散塔 B の中間段へ供給し、抽出溶媒を第一放散塔 B の底部 14 から回収する。

## 【0059】

第一放散塔頂部から取り出された留分の一部を管 12 を経て第一放散塔へ還流し、残部を管 13 を経て第一蒸留塔 C の中間段に供給し、底部 22 から 1, 3-ペンタジエンやジシクロペンタジエンが取り出される。

## 【0060】

第一蒸留塔頂部から取り出された留分（イソブレン約 93% 含有）を管 21 を経て第二抽出蒸留塔 D の中間段に供給する。

前記ギル化防止剤を含有するジメチルホルムアルデヒドを管 23 を経て第二抽出蒸留塔に供給する。第二抽出蒸留塔底部から取り出された缶出物を、回収塔 E の中間段に供給する。該缶出物を回収塔に供給した段よりも下に位置する中間段から取り出された物を管 36 を経て第二放散塔 F の中間段に供給する。回収塔底部から管 42 を経て抽出溶媒を回収し循環させる。第二放散塔頂部の管 41 からはアセチレン類が取り出される。回収塔頂部から取り出された溜出物の一部は凝縮器 32 で凝縮され、一部は回収塔に環流し、残部は缶 35 を経て第二抽出蒸留塔 D に戻される。

## 【0061】

第二抽出蒸留塔頂部から取り出された溜出物（イソブレン約 99% 含有）を管

28を経て第二蒸留塔Hの中間段に供給し、第二蒸留塔Hの頂部から管48を経てブチン-2などを取り出し、底部からは管49を経て高純度のイソプレンを取り出すことができる。

【0062】

(C9分離)

C5分離塔底部から取り出された留分はC9分離塔の中間段に供給され、前記同様に、本発明のゲル化防止剤を、管902から連続的にC9分離塔に供給する。C9分離塔底部からはガソリン原料となる留分が取り出され、C9分離塔頂部からはベンゼン、トルエン、キシレン(B.T.X.)などを多く含んだ留分が取り出される。

【0063】

【実施例】

以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

【0064】

実施例1

精製イソプレン(純度99.3%)をジメチルホルムアミドに溶解し、イソプレンの15%溶液20gを調製した。この溶液を耐圧ガラス容器に入れ、該溶液に対してジエチルヒドロキシルアミン180ppm、リン酸二水素ナトリウム18ppm及びフルフラール2.5重量%を添加し、さらに酸素60ppmを注入して、密閉し、150℃の雰囲気中に放置した。

放置から7日経過後、耐圧ガラス容器から内容物を取り出し、濾過した。

ここで、濾紙に残ったものを集めて100℃で1時間真空乾燥して得られたものを「ポリマー」といい、

そのポリマーをトルエンに1時間浸漬した後、再度濾過し、その濾紙上に残ったものを100℃で1時間真空乾燥して得られたものを「ゲル」といい、

濾液を100℃で1時間真空乾燥して得られた残渣物を「ハイボイル」という。

ポリマー、ゲル及びハイボイルの量をそれぞれ測定し、イソプレンの仕込み量

に対する重量%を算出した。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 5 】

実施例 2 ～ 3 及び比較例 1 ～ 6

表 1 に示す化合物 ( a ) 、 ( b ) 及び ( c ) の処方に変更した他は実施例 1 と同様にして、ポリマー、ゲル及びハイボイルの量をそれぞれ測定し、イソプレンの仕込み量に対する重量%を算出した。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 6 】

【表 1】

表 1

	化合物 (a) / 化合物 (b) / 化合物 (c)	ポリマー (%)	ハイポイル (%)	ゲル (%)
実施例 1	DEHA180ppm/リン酸 2 水素 Na18ppm/ 7ル7ラー-ル2.5%	1.24	0.72	0.04
実施例 2	DEHA180ppm/TNP360ppm/ 7ル7ラー-ル2.5%	1.39	0.88	0.04
実施例 3	DEHA180ppm/パ' レックスRP360ppm/ 7ル7ラー-ル2.5%	1.18	0.99	0.03
比較例 1	なし/なし/なし	1.54	0.15	0.73
比較例 2	DEHA200ppm/なし/なし	2.04	0.17	1.11
比較例 3	なし/リン酸 2 水素 Na20ppm/なし	1.25	0.16	0.69
比較例 4	なし/TNP400ppm/なし	1.65	0.18	0.87
比較例 5	なし/パ' レックスRP360ppm/なし	1.46	0.14	0.61
比較例 6	なし/なし/7ル7ラー-ル3%	1.37	0.73	0.20

【0067】

## 実施例 4

精製イソプレン（純度99.3%）をジメチルホルムアミドに溶解し、イソプ

レンの 15% 溶液 20 g を調製した。この溶液を耐圧ガラス容器に入れ、該溶液に対してジエチルヒドロキシルアミン 180 ppm、リン酸二水素ナトリウム 3.6 ppm 及びフルフラール 180 ppm を添加し、さらに酸素 180 ppm を注入して、密閉し、125℃の雰囲気中に放置した。

放置から 3 日経過後、耐圧ガラス容器から内容物を取り出し、ポリマー、ゲル及びハイボイルの量をそれぞれ測定し、イソプレンの仕込み量に対する重量%を算出した。その結果を表 2 に示す。

【0068】

実施例 5 及び比較例 7～8

表 2 に示す化合物 (a)、(b) 及び (c) の処方に変更した他は実施例 4 と同様にして、ポリマー、ゲル及びハイボイルの量をそれぞれ測定し、イソプレンの仕込み量に対する重量%を算出した。その結果を表 2 に示す。

【0069】

【表 2】

表 2

	化合物 (a) / 化合物 (b) / 化合物 (c)	ホリマ- (%)	ハイボ-イル (%)	ゲル (%)
実施例 4	DEHA180ppm/リン酸 2 水素 Na3.6ppm/ フルフラー-ル900ppm	0. 5 5	0. 2 2	0. 0 1
実施例 5	N0*180ppm/リン酸 2 水素 Na3.6ppm/ フルフラー-ル500ppm	1. 3 1	0. 1 8	0. 0 4
比較例 7	なし / なし / フルフラー-ル900ppm	0. 9 2	0. 2 1	0. 3 5
比較例 8	N0*200ppm/なし / なし	1. 4 4	0. 1 3	0. 9 7

【0 0 7 0】

## 【発明の効果】

本発明のゲル化防止剤を少量添加することによって、共役ジエン類を含有する炭化水素混合物中の共役ジエンの重合（特にゲルの発生）を防止でき、精製装置



内が汚れず、配管詰まりがなく、凝縮器、再沸器などにおける熱効率が低下することがないので、長期間の連続操作が可能で経済的である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 C 4 留分の分離精製装置の概念図。

【図 2】 C 5 留分の分離精製装置の概念図。

【図 3】 C 2 ～ C 9 留分の分離精製装置の概念図。

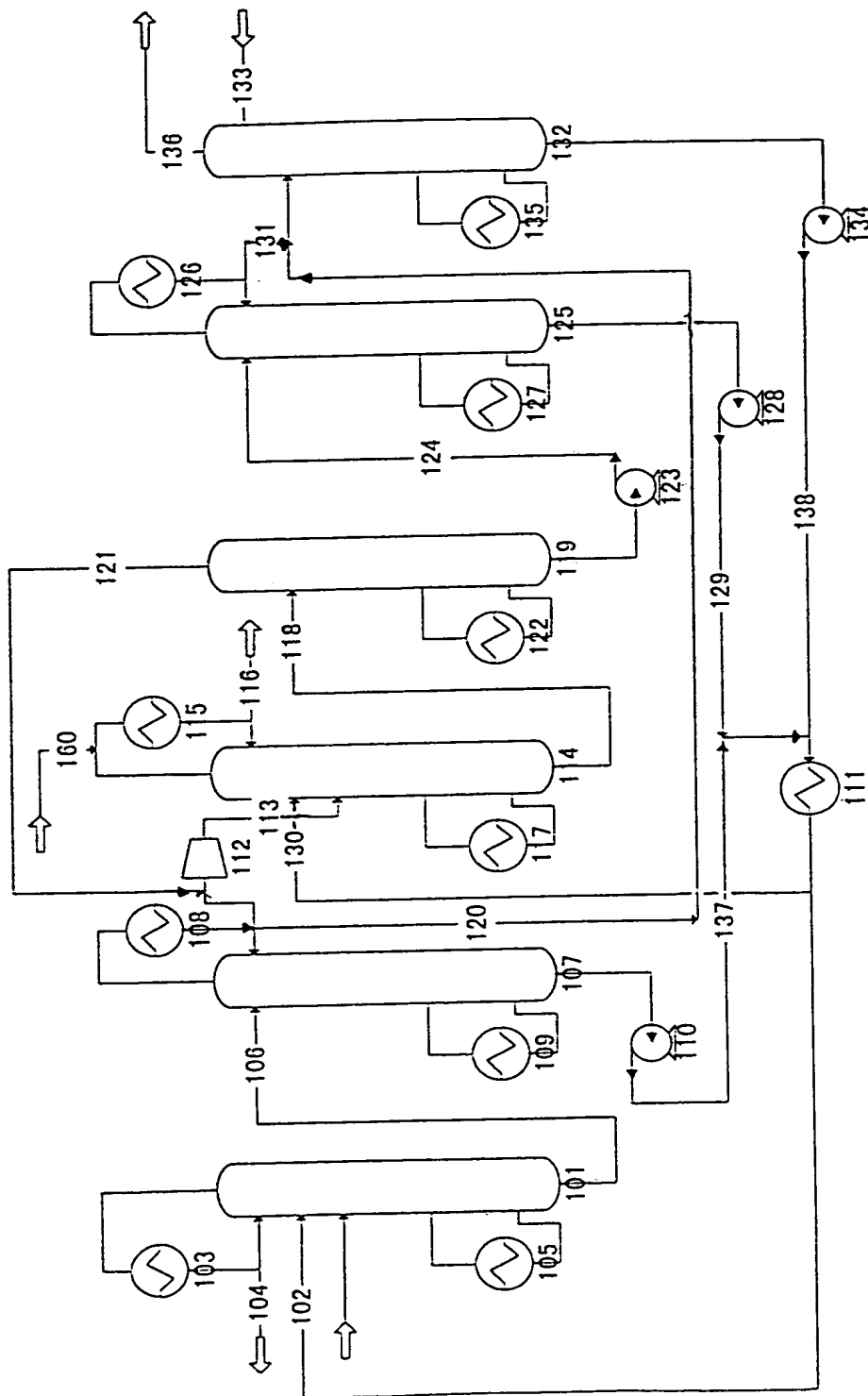
【符号の説明】

2, 23, 102, 130, 202, 302, 402, 502, 902...

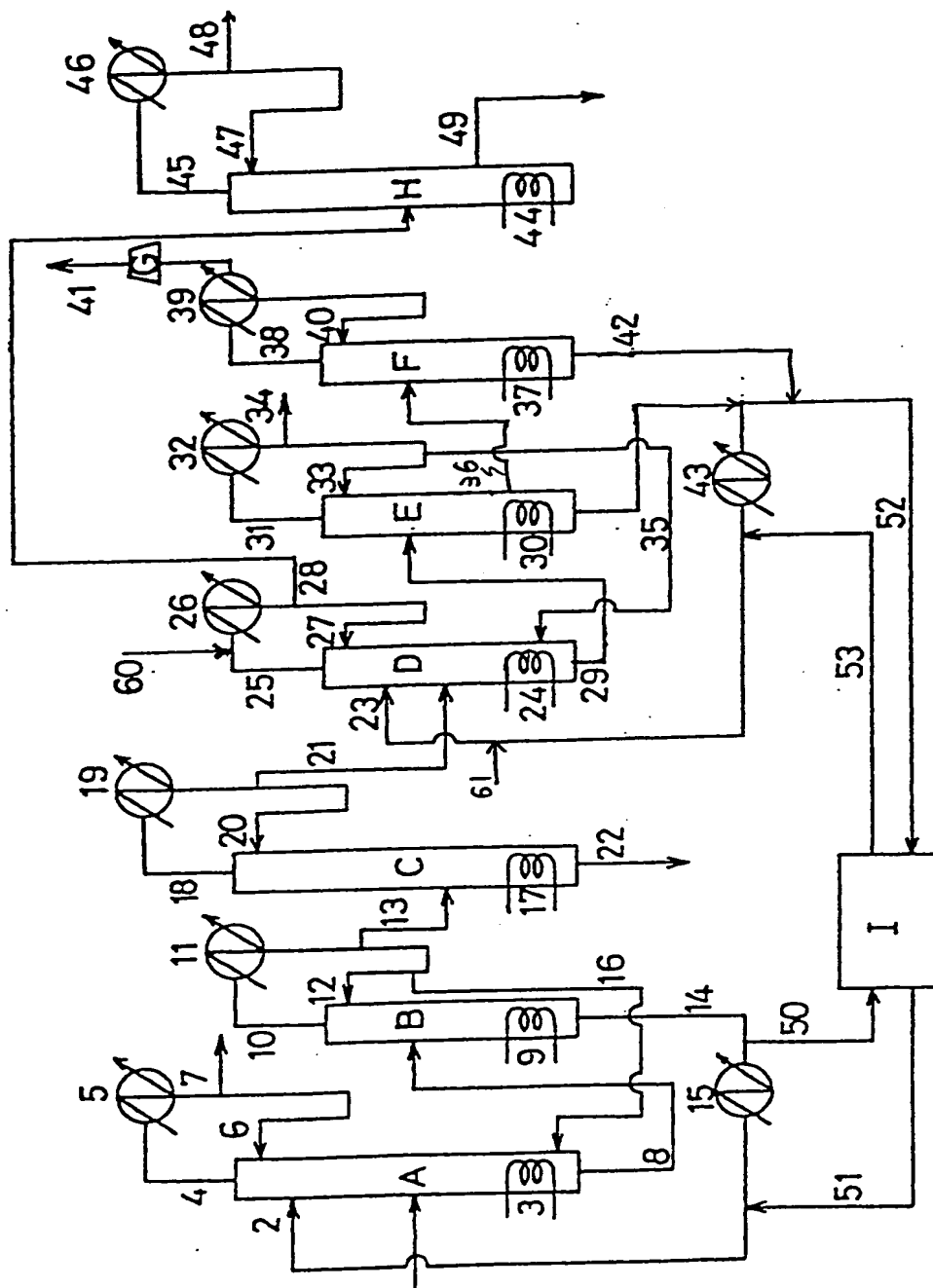
ゲル化防止剤が供給される管

【書類名】 図面

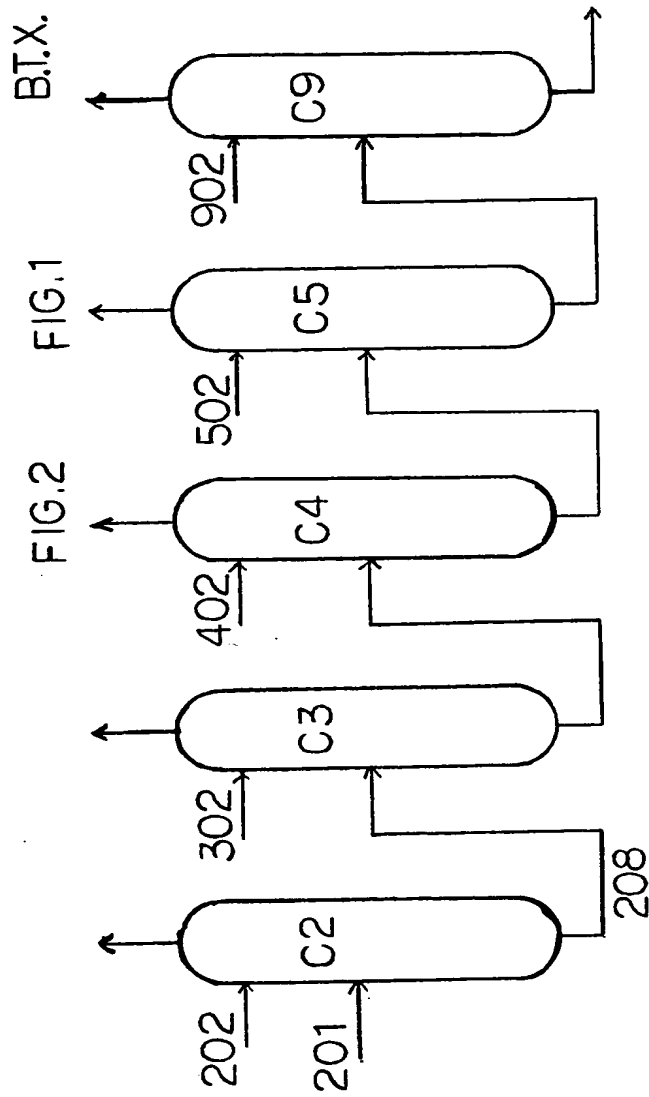
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高温下でのゲルの生成を抑え、装置内の汚れ、配管詰まりや、熱効率の低下などを、少量で、長期間にわたって生じにくくするための分離精製装置の詰まり防止方法及びゲル化防止剤を提供する。

【解決手段】 分子中にNOラジカルをもつ化合物及びNOラジカルを形成可能な前駆体化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(a)、リン含有化合物(b)及び 複素環式アルデヒド、芳香族アルデヒド及びこれらの縮合体からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(c)を、共役ジエンを含有する炭化水素混合物の分離精製装置に添加することによって、該装置の詰まりを防止する。

【選択図】 なし。

## 認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第100814号
受付番号	59900331211
書類名	特許願
担当官	市川 勉 7644
作成日	平成11年 4月30日

### <認定情報・付加情報>

【提出日】	平成11年 4月 8日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000229117]

1. 変更年月日	1990年 8月22日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
氏 名	日本ゼオン株式会社

